UEBER
MOLECULARE UMLAGERUNGEN
IN DER
CHINOLIN-REIHE.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE
DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT
DER
KÖNIGL. FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ERLANGEN
VORGELEGT
VON

JOSEF ZIEGLER
AUS DARMSTADT.

ACAD.
LUGD. BA
BIBL

ERLANGEN.
DRUCK DER UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON JUNGE & SOHN.
1888.

UEBER
MOLECULARE UMLAGERUNGEN
IN DER
CHINOLIN-REIHE.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE
DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT
DER
KÖNIGL. FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ERLANGEN
VORGELEGT
VON

JOSEF ZIEGLER
AUS DARMSTADT.

ERLANGEN.
DRUCK DER UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON JUNGE & SOHN.
1888.

Die nachstehend beschriebenen Untersuchungen wurden auf Anregung des Herrn Professors Dr. O. Fischer im hiesigen chemischen Universitätslaboratorium ausgeführt.

Mit besonderem Vergnügen nehme ich die Gelegenheit wahr, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Fischer, für seine mir stets in so liebenswürdiger Weise ertheilten Rathschläge meinen aufrichtig gefühlten, allerherzlichsten Dank hiermit auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546420_0174

Einleitung.

Wanderungen von Atomen oder Atomcomplexen innerhalb des Molecüls haben stets das Interesse der Chemiker in hohem Grade in Anspruch genommen. Da in der allumfassenden Natur uns überall die lebendigste Bewegung entgegentritt, sind wir gewiss berechtigt anzunehmen, dass auch in der kleinen Welt der Molecüle die Atome und Atomgruppen immer rege sich bewegen. Dass aber diese kleinsten Theilchen aus der bestimmten Bahn durch äussere Einflüsse in eine andere gelenkt werden können, ohne ein Zerfall des Molecüls herbeizuführen, sodass zwar eine Veränderung unseren Sinnen wahrnehmbar, aber das Molecül in seiner Zusammensetzung als Ganzes erhalten bleibt, gehört gewiss zu den interessantesten Erscheinungen.

Es sei mir daher gestattet, vergleichsweise einiger der gewonnenen Thatsachen zu gedenken, bei denen zweifellos feststeht, dass eine solche Wanderung oder Platzwechsel im Molecül stattfinden muss.

Umlagerungen, bei denen das ganze System im Molecül so verschoben wird, dass von dem Charakter der ursprünglichen Verbindung schliesslich wenig mehr zu erkennen bleibt, wie z. B. die Umwandlung des Cyansauren Ammoniums in Harnstoff, mögen, weil zu weit führend, ausser Betracht gelassen werden.

Dagegen soll die Bildung von Resorcin aus Biderivaten des Benzols, welche vorher nicht der Metareihe an-

gehört haben, z. B. aus Parabenzoldisulfosäure deshalb hier angeführt werden, weil bei der Kalischmelze nicht nur die Hydroxylgruppen die Sulfosäuregruppen, oder bezüglichen anderen, verdrängen, sondern eine davon unerlässlich auch zum Platzwechsel veranlasst werden muss. Es geschieht diese Bildung bekanntlich am besten bei 240—270° *).

Dem entsprechend geht auch Phenylschwefelsaures Kalium in Phenolsulfonsaures Salz über:

$$C_6H_5OSO_3K = C_6H_4{}^{OH}_{SO_3K};\ **)$$

und die Kolbe'sche Salicylsäure Synthese beruht erwiesenermassen auf der Umlagerung von Phenylnatriumcarbonat in Natriumsalicylat:

$$C{=}O{}^{OC_6H_5}_{ONa} = C_6H_4{}^{-OH}_{-CO.ONa}$$

Ebenso geht Phenylcarbylamin beim Erhitzen auf 220° in Benzonitril über u. s. f. —

Weit erwähnungswerther ist die Bildung von Paratoluidin durch Erhitzen von Methylanilin, oder die Entstehung von Meta-Xylidin aus Dimethylanilin:

$$C_6H_5NHCH_3 = C_6H_4{}^{-NH_2\ (1)}_{-CH_3\ (4)}$$

$$C_6H_5N(CH_3)_2 = C_5H_3{}^{-NH_2\ (1)}_{-CH_3\ (2)}{}_{-CH_3\ (4)}$$

Bei den letztgenannten Reaktionen, welche sich am besten im geschlossenen Raume, bei über 300°, vollziehen, müssen die am Stickstoff gebundenen Alkylgruppen in den aromatischen Kern wandern, wogegen die Wasserstoffatome vom Kohlenstoff des Kerns an den Stickstoff der Amidogruppe treten. Es springt, als sehr beachtenswerth, dabei sofort in die Augen, und ist gewiss nicht

*) J. f. pr. Ch. 1879. Neue Folge 20. S. 319.

**) Baumann. Ber. 11. S. 1909.

zufällig, dass die Alkylgruppe in Beziehung zum Stickstoff in die Parastellung tritt, und nur, wenn diese schon besetzt ist, die Ortho-Stellung wählt.

Aussergewöhnlich merkwürdig ist es, dass Ortho-Nitrotoluol beim Behandeln mit Brom in der Wärme (bei 170°) nicht Di-Bromnitrotoluol, sondern Di-Bromanthranilsäure liefert. Man ist hier gezwungen anzunehmen, dass der Sauerstoff der Nitrogruppe die Methylgruppe in dem vorübergehend gebildeten Dibromnitrotoluol zur Carbonsäuregruppe oxidirt, und andererseits der Wasserstoff des Methyls die Nitrogruppe gleichzeitig reducirt, gemäss der Gleichung:

$$C_6H_2Br_2NO_2 \cdot CH_3 = C_6H_2Br_2NH_2 \cdot CO \cdot OH$$ *)

Ich hebe diese Reaktion ganz besonders deshalb hervor, weil dieselbe grosse Aehnlichkeit mit derjenigen hat, die infolge der zu besprechenden Untersuchungen gefunden worden ist, und die ich deshalb gegen Schluss dieser Abhandlung mittheilen werde. —

In allen vorgenannten Fällen tritt die Wanderung innerhalb des Molecüls unter dem Einfluss hoher Wärme ein. Sehr interessant sind nun auch die Umlagerungen, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen, wie z. B. von Hydrazoverbindungen in Benzidinderivate**).

Das Hydrazobenzol geht bekanntlich schon durch Mineralsäure in Benzidin über:

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ | \\ C_6H_5NH \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ | \\ C_6H_4NH_2 \end{matrix}$$

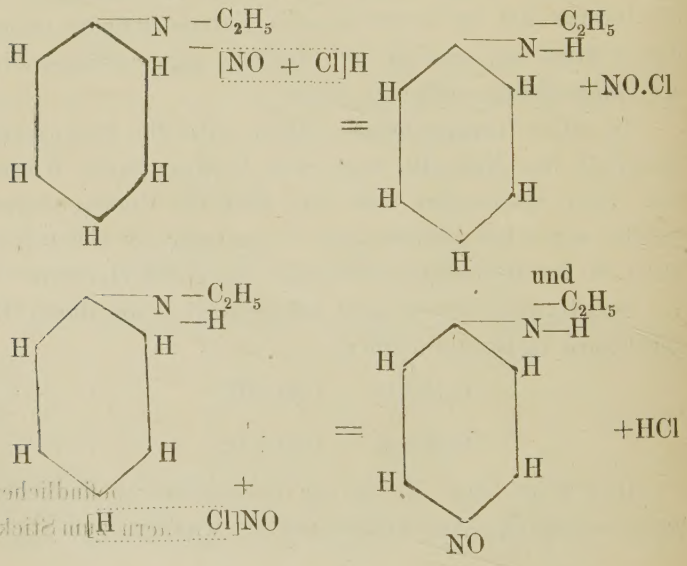
Hier lösen sich die in der Parastellung befindlichen Wasserstoffatome vom Kohlenstoff los, wandern zum Stick-

*) Ph. Greif Ber. 13. I. S. 288.

**) Vgl. G. Schultz Ber. 17. S. 463.

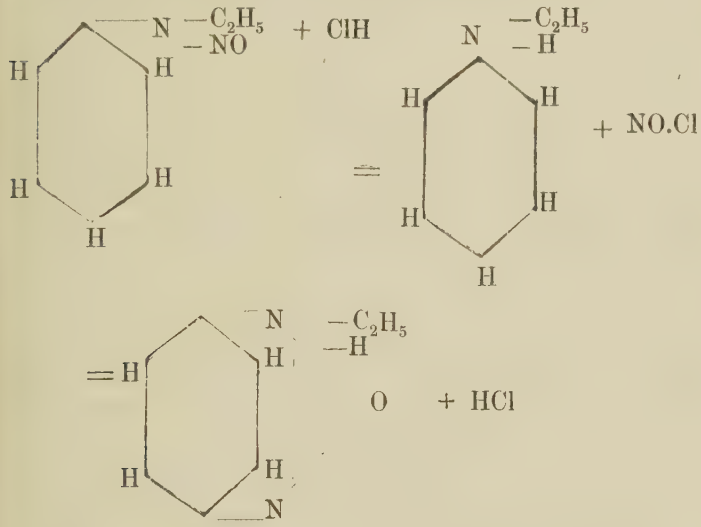
stoff und zwingen so, bei Aufhebung der Stickstoff-Stickstoff-Bindung, die Anilinreste zum Zusammentreten.

Es sei mir nun gestattet derjenigen Umlagerung zu gedenken, die der vorliegenden Arbeit zu Grunde gelegen hat, — ich meine die von O. Fischer und E. Hepp*) gefundene Reaktion, wonach Methylphenylnitrosamin in der Kälte bei blossem Stehen mit alkohol. Salzsäure in Paranitrosomethylanilin übergeführt wird. Der Mechanismus der Reaktion ist zwar noch nicht aufgeklärt, doch kann man sich denselben ungezwungen in der Weise erklären, dass unter dem Einfluss der alkoholischen Salzsäure, Nitrosylchlorid und Aethylanilin entstehen, die in statu nascendi so auf einander wirken, dass nun der in der Parastellung befindliche Wasserstoff mit dem Chloratom als Salzsäure aus, und dafür die wieder freigewordene Nitrosogruppe eintritt:



*) Ber. 19. II. 2991.

Auch ist es möglich, wenn auch weniger wahrscheinlich, dass der Stickstoff unter dem Einfluss des vorübergehend sich bildenden Nitrosylchlorids fünfwerthig wird, indem die Nitrosogruppe nun so in das Molecül eingreift, dass sowohl Stickstoffstickstoffbindung unter sich, als auch vermittelst des Sauerstoffs eintreten muss.



Wie dem auch sei, sicher ist, dass stets die Paranitrosoverbindung beständiger als das entsprechende Nitrosamin ist.

Die zuletzt genannte Reaktion scheint von ganz allgemeiner Anwendbarkeit zu sein.

Herr Professor Dr. Fischer überliess mir nun die Anwenduug dieser Reaktion für das Studium der Chinolinreihe; und so will ich ohne weitere Umschweife auf die eigentliche Arbeit selbst übergehen, um am Schlusse derselben die gewonnenen Resultate in Kürze zusammenzufassen.

Darstellung von Tetra-Hydro-Chinolin.

Als Ausgangangsmaterial diente mir Chinolin, wie es leicht, chemisch rein, nach einer verbesserten Skraup'schen Vorschrift, erhalten werden kann.

600 Grm. Zinn wurden in einem geräumigen Rundkolben mit 1 Ko. gewöhnlicher Salzsäure übergossen, und dazu eine Lösung von 200 Grm. Chinolin in 1 Ko. Salzsäure nach und nach eingetragen. Dabei wurde durch die nöthige Wärme dafür Sorge getragen, dass die Reaktion in der energischsten Weise vor sich gehe, da erfahrungsgemäss nur dann eine gute Ausbeute von Hydrochinolin gewonnen werden kann. Als daher die Wasserstoffentwicklung träger wurde, liess man noch 1 Ko. Salzsäure succesive zufliessen. Das Ganze wurde dann auf $^2/_3$ des Volumens eingekocht und über Nacht sich selbst überlassen. Die erkaltete Krystallmasse, das Zinndoppelsalz des Hydrochinolins enthaltend, wurde von der Mutterlauge, die nur Zinn und Salzsäure enthielt, durch Absaugen befreit, durch überschüssige Natronlauge zersetzt, und das Hydrochinolin daraus durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf erhalten *). Die Ausbeute an Tetrahydrochinolin belief sich auf 170 Grm., ohne Berücksichtigung des noch in Wasser gelösten Theiles.

Gewinnung des Nitrosamins aus Tetrahydrochinolin.

Nitrosotrihydrochinolin,

Wenn schon diese Nitroso-Verbindung bereits vor Jahren von Leo Hoffmann und Königs dargestellt und beschrieben worden ist, so musste doch nach einer ergiebigeren Gewinnungsmethode getrachtet werden. Recht

*) Vgl. Leo Hoffmann und Königs. Ber. 16. I. 727.

zufriedenstellende Resultate wurden in der That nach folgendem empfehlenswerthen Verfahren erzielt.

100 Grm. Tetrahydrochinolin werden in einem Gemisch von 400 Grm. Wasser und 100 Grm. Schwefelsäure gelöst, auf 1500 Cc. verdünnt, in einen geräumigen Scheidetrichter gegeben und mit einer gewissen Menge Aether überschichtet.

Nun lässt man, bei guter Kühlung und fortgesetztem Schütteln, von einer Lösung, aus 50 Grm. Natriumnitrit in 200 Grm. Wasser bestehend, den vierten Theil sehr allmälig zufliessen. Alsdann schüttelt man tüchtig, trennt die ätherische Lösung von der sauren Flüssigkeit, überschichtet wieder mit Aether, und fährt in gleicher Weise so lange fort, bis die Nitritlösung verbraucht ist. Die gesammelte ätherische Lösung wird über Kalihydrat wohlgetrocknet, durch ein Faltenfilter filtrirt und aus der klaren Lösung der Aether durch Abdestilliren entfernt. Das Nitrosamin bleibt als weingelbgefärbtes, schweres Oel zurück, und hält sich als solches im geschlossenen Gefäss monate-, vielleicht jahrelang ganz unverändert.

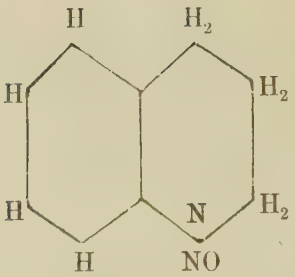
Wird es dagegen mit Wasserdämpfen destillirt, wobei es äusserst schwer übergeht, so treten leicht Zersetzungen ein.

In vorliegendem Falle wurden 78 Grm. Nitrosamin erhaten.

Umlagerung des Nitrosamins in Tetrahydronitrosochinolin.

Dem vorstehend erwähnten Nitrosamin kommt die empirische Zusammensetzung $C_9H_{10}N.NO$ und die Constitutionsformel:

*) Vgl. O. Fischer und E. Hepp. Ber. XX. 1250.



zu. Es gelingt nun merkwürdig leicht die Nitrosogruppe zu einer Wanderung zu veranlassen, sodass diese an ein Kohlenstoff sich anlagert, und das letztere seinen Wasserstoff dafür an den Chinolin-Stickstoff abgibt. Vorerst soll von einer Ortsbestimmung abgesehen werden, da weiter unten die Stellung der Nitrosogruppe sowohl erörtert, als auch der Beweis dafür erbracht werden wird.

Nach mehreren Versuchen, die Umlagerung rasch und sicher zu bewirken, ergab sich die folgende Methode als durchaus zuverlässig.

30 Grm Nitrosotrihydrochinolin werden mit 15 Grm absolutem Alkohol verdünnt und in Eis gekühlt. Dazu giesst man in dünnem Strahle unter Umschütteln ein erkaltetes Gemisch von 15 Grm absolutem Alkohol und 30 Grm kalt gesättigter alkoholischer Salzsäure. Man überlässt nun diese Mischung so lange sich selbst bis eine Temperaturerhöhung auf 25 bis 30° durch eigene Reaktionswärme eintritt, was gewöhnlich schon nach etwa 20 Minuten der Fall ist. Nun sucht man diese Temperatur, oder besser einige Grade niedriger, durch öfteres Einbringen in Eiswasser, so lange zu erhalten, bis die ersten Krystalle dem Auge sichtbar werden.

Jetzt wird das betreffende Gefäss in eine Kältemischung gestellt, — und nach kaum 10 Minuten ist der ganze Inhalt zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle werden durch sofortiges Absaugen von der Mutterlauge

befreit und mit Aether-Alkohol gewaschen. Die kleinen weissen Nadeln, das Salzsaure Salz des Tetrahydronitrosochinolins werden zweckmässig sogleich weiter verarbeitet.

Zur Gewinnung der freien Nitrosobase löst man das Salz in kaltem Wasser, versetzt unter Abkühlen und Umrühren mit Ammoniak, filtrirt, wäscht, saugt gut ab und trocknet das Produkt am besten auf einem unglasirtem Thonteller. Das so erhaltene, grüne Krystallpulver löst sich leicht in Aether und Benzol mit grüner Farbe auf, und wird am besten aus Benzol umkrystallisirt.

Man erhält prachtvoll stahlblau gefärbte, schön reflektierende verhältnissmässig grosse Krystallnadeln, die beim Zerreiben ein grünes Pulver darstellen.

Längere Zeit nahe dem Schmelzpunkt erwärmt, tritt explosionsartige Zersetzung ein. Auch auf gewöhnlicher Schwefelsäure verbrennt der Körper sofort. Die Verbindung zeigt die Liebermann'sche Reaktion, schmilzt bei 127°, und ergab nach O. Fischer und E. Hepp's Analyse folgende Zahlen:

0.3543 Grm. Substanz lieferten 52.8 Cc. Stickstoff bei 14° und 745 Mm. Barometerstand. Daraus ergeben sich 17.16% Stickstoff. Es wurden ferner 67.3% Kohlenstoff und 6.3% Wasserstoff gefunden.

Gefunden:		Berechnet für $C_9H_{10}N_2O$:
Stickstoff	= 17.16%	17.22
Kohlenstoff	= 67.30 „	66.70
Wasserstoff	= 6.30 „	6.10 *).

Amidotetrahydrochinolin.

Zur Reduktion des Nitrosohydrochinolins verwendet man am besten das frisch bereitete Salzsaure Salz, wie man es bei der Umlagerung des Nitrosamins direkt er-

*) Ber. XX, 1251.

hält. Etwa 20 Zinn werden mit 50 Grm Salzsäure in einer kleinen Porzellanschale übergossen. Sobald eine grössere Menge Zinnchlorür gebildet ist, trägt man das Salzsaure Nitrosohydrochinolin in kleinen Portionen nach und nach zu, wobei die Temperatur nur mässig warm bleiben, und immer ein Ueberschuss von Zinn zugegen sein soll. Dann wird auf dem Wasserbade bei bedeckter Schale noch so lange erwärmt bis alles Zinn gelöst ist. Die Lösung des Zinndoppelsalzes wird nun entweder nach dem Verdünnen mit Wasser durch Schwefelwasserstoff entzinnt, das Filtrat eingeengt und dann mit Natronlauge zersetzt, oder aber man versetzt die concentrirte Lösung des Zinndoppelsalzes bei Kühlung sofort mit überschüssiger Natronlauge. Das letztere Verfahren zog ich bei späteren Versuchen, der Einfachheit halber, vor. In beiden Fällen wird schliesslich die Base durch Ausschütteln mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung muss gut über Kalihydrat getrocknet werden, wird dann durch ein trocknes Filter filtrirt, und durch Abdunsten des Aethers auf ein kleines Volumen gebracht. Alsbald scheiden sich daraus weisse perlmutterglänzende Blättchen, oder durchsichtige, diamantglänzende, prachtvoll in allen Farben irisirende, und, wie es scheint, rhomboëdrische Krystalle ab. Aus Benzol können dieselben ebenso schön, stark lichtbrechend, von wundervollem Diamantglanz, und ganz durchsichtig erhalten werden. Allem Anschein nach gehören die Krystalle dem hexagonalen System an; sechseitiges Prisma und Rhomboeder, sowie Combinationen beider, scheinen vorherrschend zu sein. Von einer Messung der Krystalle musste leider, wegen leichter Trübung der Substanz an der Luft, vorerst Abstand genommen werden. Der Körper lässt sich im luftverdünnten Raume unzersetzt destilliren, und erstarrt in der Vorlage zu einer weissen, concentrisch radial anschiessenden Krystallmasse.

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 97°.

Die Base löst sich auffallend leicht in Wasser; ihre Lösung erzeugt auf die Haut gebracht, selbst in sehr verdünntem Zustande ein tagelang andauerndes, heftig brennendes Gefühl. Mit Säuren entstehen zum Theil sehr schön krystallisirbare Salze, auf die ich später zurückkomme. Eine für diesen Körper sehr charakteristische Reaktion, ist folgende:

Man löst ein wenig der Substanz in Wasser, fügt einen Tropfen Essigsäure und dann etwas Eisenchloridlösung zu. Es entsteht dadurch eine rothe bis violette Färbung, die auf Zusatz von Salzsäure sogleich in eine rein smaragdgrüne Farbe umschlägt.

Sättigt man die schwach salzsaure Lösung der Substanz mit Schwefelwasserstoff und fügt dann Eisenchlorid zu, so tritt blaue Farbstoffbildung ein, ganz wie bei Entstehung des Methylenblaus.

Wenn man die schwach essigsaure Lösung mit irgend einem phenolartigen Körper z. B. mit Carbolsäure, Kresol oder auch Oxychinolin versetzt, und dann Chromsaures Kali zufügt, so tritt blaue Farbstoffbildung ein; es ist dies offenbar eine Indoanilinreaktion, denn gegen Ammoniak ist die Farbe beständig, Mineralsäuren rufen dagegen Entfärbung herver.

Die Elementaranalyse ergab folgendes: 0.164 Grm Substanz lieferten 26.1 Cc Stickstoff, gemessen bei 3° und 744 Mm. Barometerstand. 0.3724 Grm Substanz ergaben 0.278 Grm Wasser und 0.9960 Grm Kohlensäure.

Demgemäss sind:

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_{12}N_2$:
Kohlenstoff = 72.86%	72.97%
Wasserstoff = 8.28 „	8.10 „
Stickstoff = 19.20 „	18.90 „

Aufklärung der Constitution des Nitroso- und des Amido-Tetrahydrochinolins.

Welchen Platz die Nitrosogruppe bei der Umlagerung des Nitrosamins in Nitrosotetrahydrochinolin wählt, liess sich a priori nicht bestimmen, konnte vielmehr nur experimentell mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Von den möglichen Wegen, die zur Lösung dieser Aufgabe hätten eingeschlagen werden können, ganz abgesehen, will ich sogleich diejenige Richtung oder vielmehr diejenige Versuchsreihe angeben, welche thatsächlich zu einem endgültigen Resultat geführt hat.

Parachinolinsulfosäure.

Reine Sulfanilsäure, also Paraamidobenzolsulfosäure, wurde nach der Scraup'schen Methode in Chinolinsulfosäure verwandelt. Nach mehreren Versuchen blieb ich bei folgendem Verfahren stehen:

20 Grm Wasser
80 „ engl. Schwefelsäure und
60 „ Glycerin von 1.25 sp. Gew.

werden gemischt, dazu

50 Grm Sulfanilsäure und
25 „ Nitrobenzol

gegeben, und etwa 4 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Darnach destillirt man 20 Grm Wasser ab, gibt das mit übergegangene Nitrobenzol in den Kolben zurück, kocht noch ca. 2 Stunden und destillirt dann etwa noch unverbrauchtes Nitrobenzol mit zugesetztem Wasser und Wasserdämpfen ab. Ueberlässt man nun das Reaktionsprodukt in der Kälte sich selbst, so krystallisirt der grösste Theil der Chinolinsulfosäure aus und kann durch Absaugen von der Mutterlauge befreit werden. Um Verluste zu vermeiden zog ich jedoch gewöhnlich vor, den ganzen Kolbeninnhalt nach dem Verdünnen solange in einem geräumigen

Gefäss bei Siedehitze mit Barythydrat zu versetzen, bis eine abfiltrirte Probe eben schwach alkalisch reagirt, und weiterer Zusatz von Baryt keinen Niederschlag mehr gibt. Jetzt filtrirt man ab, und fügt zu dem Filtrat so lange verdünnte Schwefelsäure bis mehr davon keine Trübung hervorruft. Die vom Schwefelsauren Baryt abfiltrirte schwach saure Lösung wird durch Eindampfen concentrirt. Beim Erkalten krystallisirt daraus die Sulfosäure alsbald in weissen Nadeln aus. Die Mutterlauge, welche immer gelb gefärbt ist, lässt sich leicht auf einem Thonteller absaugen. Die so erhaltene Säure wird in einer Schale auf dem Wasserbade so lange mit Sodalösung versetzt, bis neutrale Reaktion eintritt. Dampft man jetzt unter Umrühren zur Trockne, so erhält man das Parachinolinsulfosaure Natrium als weisses staubförmiges Pulver. Vorstehende Verhältnisse lieferten 65 Grm desselben.*)

Das gepulverte Parachinolinsulfosaure Natrium wurde nach und nach in die 3fache Menge schmelzenden Kalihydrats, dem zuvor $^1/_{10}$ Wasser zugesetzt worden war, unter kräftigem Umrühren eingetragen.

Die Schmelze wird in Wasser, unter Zusatz von Salzsäure, gelöst, die Schweflige Säure weggekocht, und so lange mit Soda versetzt, bis der Niederschlag sich eben wieder löst. Es bleibt ein geringer harziger Rückstand, von dem man die Flüssigkeit abfiltrirt. Versetzt man nun die klare Lösung mit Soda, so fällt ein nahezu weisser krystallinischer Niederschlag aus, der, einmal aus heissem Wasser unkrystallisirt, reines Paraoxychinolin vom Schmelzpunkt 192° darstellt. Die Ausbeute an letzterem betrug 32 Grm.

NB. Das aus Paraamidophenol v. A. erhaltene Paraoxychinolin soll nach Skraup's Angabe bei 190° schmelzen.**)

*) Vgl. Ber. 17. Ref. S. 148.

**) Siehe Ber. 15. Seite 893.

Para-Amidochinolin.

Das erhaltene Paraoxychinolin wurde mit der dreifachen Menge Chlorzink-Ammoniak zehn Stunden lang auf 270 bis 280° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Das zum Theil krystallisirte Reaktionsprodukt wurde mit Salzsäure haltigem Wasser ausgekocht, nach dem Erkalten von geringer Menge Harz abfiltrirt, mit Natronlauge übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die wohlgetrocknete ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers eine schwach gelblich gefärbte, in radialen Nadeln angeordnete Krystallmasse vom Schmelzpunkt 115°. Eine Probe davon im luftverdünnten Raume destillirt, erstarrte in der Vorlage sofort und zeigte den Schmelzpunkt wie vorher bei 115°.

Die Base löst sich in Wasser mit schwach gelblicher Farbe auf, krystallisirt daraus in flachen Nadeln, die an der Luft getrocknet leicht verwittern. In Säuren löst sich die Base mit pikrinsäuregelber Farbe. Es liegt also dasselbe Amidochinolin vor, wie es W. La Coste*) seinerzeit auf anderem Wege, durch Reduktion von Paranitrochinolin mit der berechneten Menge Zinnchlorür, erhalten hat.

Paramido-Hydrochinolin.

Durch anfangs gelinde, dann energische Reduktion des vorstehend beschriebenen Amidochinolins mit Zinn und Salzsäure im Ueberschuss, Zersetzen mit Natronlauge, Ausschütteln mit Aether, Trocknen, Abfiltriren und Stehenlassen der ätherischen Lösung, schieden sich prachtvoll glänzende, stark lichtbrechende, durchsichtige Krystalle von rhomboëdrischer Gestalt aus.

Der Schmelzpunkt dieser Krystalle liegt bei 97°. Durch Eisenchlorid entsteht in der wässerigen, oder

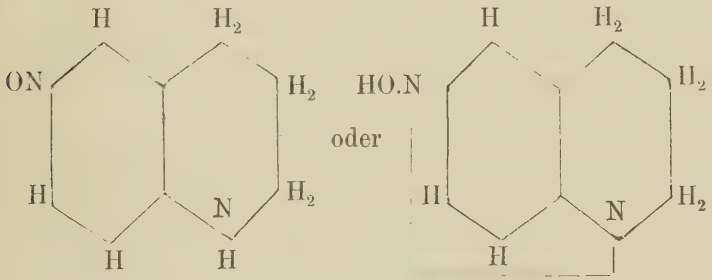
*) Ber. 16 I. 669.

schwach essigsauren Lösung dieses Körpers eine rothe Färbung, die auf Zusatz von Salzsäure sogleich in eine grüne umschlägt.

Zur Analyse wurden 0.2670 Grm. Substanz verbrannt, und diese lieferten: 0.7150 Grm. Kohlensäure und 0.1930 Grm. Wasser, also:

Gefunden:		Berechnet für $C_9N_2H_{12}$:
Kohlenstoff	= 73.03 %	72.97 %
Wasserstoff	= 8.03 „	8.10 „

Da nun der Habitus der Krystalle, alle Reaktionen, der Schmelzpunkt und die Analyse dieses Körpers mit demjenigen, welcher aus Nitrosohydrochinolin erhalten worden war, übereinstimmen, so sind beide, auf verschiedenem Wege erhaltenen Amidohydrochinoline identisch, beide gehören der Parastellung an. Also muss auch folgerichtig die Nitrosogruppe bei ihrer Wanderung die Parastellung eingenommen haben. Die Constitutionsformel des Paranitrosohydrochinolins ist daher entweder:



Ist somit schon die Stellungsfrage dieser Körper bewiesen, so wird dieselbe ferner über allen Zweifel erhaben, wenn man die nachstehenden Resultate, und namentlich die interessante Umlagerung, von der ich weiter unten berichten werde, mit ins Auge fasst.

Para-Dinitrosotrihydro-Chinolin.

Es war zu erwarten, dass man im Paranitrosotetrahydrochinolin den Wasserstoff der Imidogruppe, wenn dieser wirklich vorhanden war, noch einmal durch eine Nitrosogruppe ersetzen kann. Man musste unter den richtigen Bedingungen das Nitrosamin des Paranitrosohydrochinolins erhalten. Eine solche Verbindung erhält man in der That, fast quantitativ, auf folgendem Wege:

2 Grm. Paranitrosohydrochinolin in 40 Grm. Eisessig gelöst, werden, unter gutem Abkühlen, tropfenweise mit einer Lösung von 0.8 Grm. Natriumnitrit in 10 Grm. Wasser versetzt.

Bei ruhigem Stehen scheiden sich alsbald moosgrüne, lange Krystallnadeln aus. Schneller gewinnt man dieselben, wenn man die Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt; es scheiden sich dann die grünen Nadeln sofort, wenn auch kleiner krystallisirt, so doch nahezu ganz rein, ab. Um diese mit Sicherheit ganz analysenrein zu erhalten, werden dieselben bei mässiger Wärme in Alkohol gelöst und vorsichtig so lange mit Wasser von 50° versetzt, bis sich die Fällung eben noch klar beim Umschütteln löst. Beim Stehenlassen dieser verdünnten alkoholischen Lösung scheiden sich dann ausnehmend schöne, lebhaft glänzende moosgrüne Krystallnadeln aus, deren Schmelzpunkt bei $97^1/_2{}^0$ liegt.

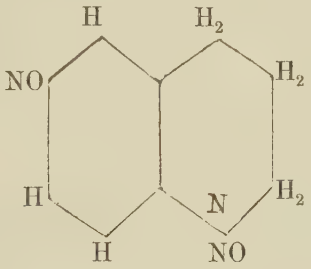
Bei nur mässig höherer Temperatur tritt explosionsartige Verpuffung ein. Löst man den Körper in Alkohol und setzt eine wässerige Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin zu, so fällt eine Doppelverbindung in kleinen gelblichen Krystallen aus, die die grösste Aehnlichkeit mit derjenigen hat, welche aus dem einfachen Nitrosokörper erhalten und weiter unten beschrieben werden wird. — Mit Phenol und Schwefelsäure gibt die vor-

liegende Dinitrosoverbindung in ausgezeichneter Weise die Liebermann'sche Reaktion.

Zur Stickstoffbestimmung wurden 0.3132 Grm. Substanz verbrannt. Diese lieferten 58.1 Cc. Stickstoff bei 12° und 750 Mm. Barometerhöhe. Es sind also:

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_9N_3O_2$:
Stickstoff 21.70 %	21.98 %.

Dem Dinitrosohydrochinolin würde demgemäss die folgende Formel entsprechen:



Phenylhydrazin und Paranitrosotetrahydrochinolin.

Setzt man zu einer Lösung von 3 Grm. Paranitrosohydrochinolin in 200 Grm. Alkohol eine Lösung von 4 Grm. salzsaurem Phenylhydrazin in 100 Grm. Wasser, so entfärbt sich die anfangs grüne Lösung und die Temperatur steigt langsam an. Bei etwa 30° scheiden sich prächtig glänzende gelbe Krystallschuppen ab, die durch Zusatz von Wasser vollständig gefällt werden können. Man filtrirt, saugt die Mutterlauge gut ab, wäscht den Rückstand nachhaltig mit Alkohol und Aether aus und trocknet ihn im Vacuum über Schwefelsäure. Der Körper schmilzt bei 126°; dabei tritt aber explosionsartige Zersetzung ein. Erwärmt man die Substanz anhaltend auf 70 bis 75°, so tritt ebenfalls ganz plötzliche Verpuffung ein, gleichzeitig

ist deutlicher Phenolgeruch wahrnehmbar. Der Körper lässt sich mit Wasser unverändert kochen; gibt man aber während des Siedens verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure zu, so tritt lebhafte Stickstoffentwicklung auf, und ein deutlicher Geruch nach Phenol wird bemerkbar. Macht man die Lösung jetzt alkalisch und schüttelt mit Aether aus, so erhält man eine Base, die in schwach essigsaurer Lösung mit Eisenchlorid roth, und auf Zusatz von Salzsäure grün wird, was für die Bildung von Amidohydrochinolin spricht. Die Zersetzung des Körpers in Phenol und Amidohydrochinolin ist jedoch keineswegs eine glatte. Die Stickstoffbestimmung wurde wiederholt ausgeführt:

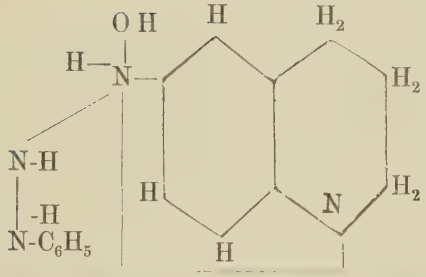
I. 0.3955 Grm. lieferten $73^1/_2$ Cc. Stickstoff bei 18° und 740 Mm. Barometerhöhe gemessen, d. i. = 20.89 % Stickstoff.

II. 0.2810 Grm. Substanz lieferten $51^1/_2$ Cc. Stickstoff bei 17° und 740 Mm. Barometerstand, entsprechend 20.70 % Stickstoff.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs stiess auf ungeahnte Schwierigkeiten, offenbar weil weder unter so hohem Druck, noch auch von vorneherein unter einer Kohlensäureatmosphäre, wie beim Stickstoff gearbeitet werden konnte. Stets wurde der Kohlenstoffgehalt zu hoch gefunden, ohne aber dass bei mehreren Verbrennungen übereinstimmende Resultate zu erzielen gewesen wären. Jedesmal aber waren im Kaliapparat ganz beträchtliche Mengen Salpeter- und Salpetriger-Säure nachweisbar. Der Wasserstoff stimmte mit dem Stickstoff für $C_{15}H_{18}N_4O$.

Gefunden:	I.	II.	Berechnet:
Stickstoff	20.89	20.70	20.74
Wasserstoff	6.67	6.66	6.66

Darnach fände der Körper, folgendermassen formulirt, seinen Ausdruck:



womit auch sein Zerfall in Phenol und Paraamidohydrochinolin unter Stickstoffentwicklung in Einklang zu bringen wäre.

Salzsaures Paraamidohydro-Chinolin.

$C_9H_{12}N_2$. 2HCl.

Das aus Nitrosohydrochinolin gewonnene Paraamidohydrochinolin wurde in absolutem Alkohol gelöst, und, während das Gefäss in einer Kältemischung stand, trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Es fielen schneeweisse Krystallnädelchen aus, die sogleich abgesaugt, mit Alkohol-Aether gewaschen und im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrocknet wurden. Das Salz ist sehr hykroscopisch; an gewöhnlicher Luft zerfliesst es allmälig.

Der Schmelzpunkt des getrockneten Körpers liegt bei 244°.

Aus 0.416 Grm. Substanz wurden 0.5303 Grm. Chlorsilber, d. s. 0.1311 Grm. Chlor erhalten.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_{12}N_2$.2HCl:
Chlor = 31.49 %	31.81 %.

Das aus Paraoxychinolin erhaltene Paraamidohydrochinolin lieferte, in gleicher Weise behandelt, dasselbe salzsaure Salz mit gleichen Eigenschaften und fast demselben Schmelzpunkt; bei letzterem lag der Schmelzpunkt bei 246°.

Platinsalz.

Das salzsaure Paraamidohydrochinolin gibt in concentriter Lösung mit überschüssigem Platinchlorid ein schwach gelb gefärbtes krystallisirtes Pulver. Bei 110° mehrere Stunden lang getrocknet, ergaben davon 0·2670 Grm. = 0.0930 Grm. Platin.

Gefunden:	Berechnet für $C_9N_2H_{12}.2HCl$:
Platin = 34.84%	34.94.

Pikrat.

Versetzt man die mässig warme, alkoholische Lösung des Amidohydrochinolins mit einer Lösung von Pikrinsäure im Ueberschuss, so scheiden sich prachtvoll atlasglänzende, zeisiggrün gefärbte Krystalle aus, die aus Alkohol unter Zusatz von etwas Pikrinsäure wiederholt umkrystallisirt constant bei 176° schmelzen.

Oxalat.

Mit Oxalsäure gibt das Amidohydrochinolin aus alkoholischer Lösung ein, in weissen Krystallnadeln ausfallendes Salz, dessen Schmelzpunkt bei 168° liegt.

Di-Acetyl-Paraamidohydrochinolin.

Das aus Nitrosohydrochinolin gewonnene Amidochinolin wurde mit Essigsäureanhydrid längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt, dann das überflüssige Essigsäureanhydrid abdestillirt und das Reaktionsprodukt sich selbst überlassen. Erst nach zweitägigem Stehen und nach Zusatz von etwas Alkohol und Aether, welche nach dem Umrühren wieder abgegossen wurden, erstarrte das Ganze zu concentrisch gruppirten kleinen Krystalldrusen. Diese wurden von geringen Mengen anhaftender Oeltröpfchen durch Abpressen befreit und bis zum constanten Schmelzpunkt aus heissem Wasser umkrystallisirt. Man erhält

so weisse, derbe Krystalle, die zu einzelnen Gruppen vereinigt sind, und deren Schmelzpunkt bei 172° liegt. Nur die Analyse konnte Aufschluss darüber geben, wie viel Acetylgruppen in dieser Verbindung sind: Es wurden zu dem Ende 0.2250 Grm. der Substanz verbrannt und diese ergaben: 0.1468 Grm. Wasser und 0.5556 Grm. Kohlensäure. Mithin sind:

Gefunden	Berechnet für $C_{13}N_2H_{16}O_2$
Kohlenstoff = 67.32%	67.24
Wasserstoff = 7.20 „	6.90

Ist somit der Beweis erbracht, dass eine Diacetylverbindung vorliegt, so erübrigt nur noch die Thatsache zu erwähnen, dass ganz die gleiche Verbindung, auf gleichem Wege aus dem Amidohydrochinolin, welches aus dem entsprechenden Oxychinolin erhalten worden war, dargestellt wurde. Auch dieses erstarrte zu den charakteristischen Krystalldrusen, die aus Wasser umkrystallisirt, bei 172° schmolzen.

Jodmethylat.

Paraamidohydrochinolin wurde in Methylalkohol gelöst, und mit überschüssigem Jodmethyl zehn Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Es schieden sich gegen Ende in reichlicher Menge schwach gelb gefärbte Krystalle ab. Aus Methylalkohol liessen sich dieselben leicht umkrystallisiren. Sie werden in prächtigen, weissen, an der Luft sich nur schwach gelblich färbenden Krystallsäulchen erhalten. Analysenrein schmolz der Körper bei 171°. Aus der concentrirten wässerigen Lösung kann der Körper mit Pottasche wieder unverändert gefällt werden. Auch durch concentrirte Alkalien wird der Körper in keiner Weise angegriffen. Wenn somit schon die Reaktionen dafür sprachen, dass hier ein methylirtes Ammoniumjodid

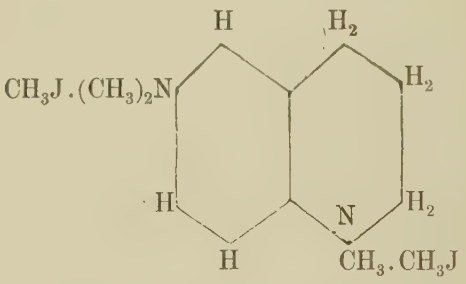
vorliegt, welches nur durch Silberoxyd das Jod gegen Hydroxylgruppen austauscht, so wurde dies auch durch eine Jodbestimmung durchaus bestätigt.

0.4150 Grm. der Substanz gaben
0.4110 „ Jodsilber
= 0.2226 „ Jod.

Mithin:

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}N_2H_{24}J_2$:
Jod = 53.64%	53.68%

entsprechend dem Ausdruck:



Nitroso-Toluhydrochinolin und Umlagerung desselben in Paranitroso-Tetrahydrotoluchinolin.

Es war von einigem Interesse festzustellen, ob auch bei den Homologen des Hydrochinolins die Nitrosoverbindungen sich herstellen, und in derselben Weise sich umlagern liessen, wie das beschriebene.

Dies trifft in der That zu.

Aus Orthotoluidin wurde nach der bekannten Skraup'schen Methode Orthotoluchinolin dargestellt, und dieses ganz in derselben Art, wie beim Chinolin, durch energische Reduktion mit Zinn und Salzsäure, in Toluhydrochinolin übergeführt. Es gelingt leicht, aus diesem das Nitrosamin darzustellen, wenn man die beim Nitrosochinolin angegebene Regel beobachtet, nämlich das Nitrosamin sogleich bei der Bildung mit Aether aufnimmt.

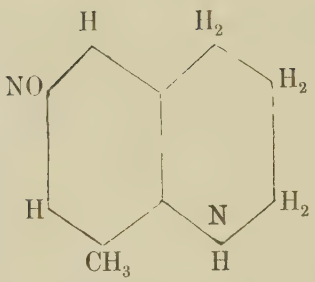
25 Grm. Toluhydrochinolin in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit 11 Grm. Natriumnitrit behandelt, lieferten 12 Grm. Nitrosamin als ein schweres, gelbes Oel, welches sich lange Zeit ganz unverändert erhält.

Zur Umlagerung des Nitrosamins in das feste Paranitrosoorthotoluhydrochinolin löst man das Oel in etwas mehr als der gleichen Menge Alkohol, kühlt mit Eis gut ab, und gibt die gleiche Menge mit Salzsäure gesättigten Alkohol nach und nach zu. Schliesslich verdünnt man noch mit etwas Aether, und überlässt das Ganze circa zwölf Stunden lang, in der Kälte sich selbst. Nach dieser Zeit ist das salzsaure Salz des Nitrosokörpers, in, von der Mutterlauge etwas roth gefärbten, derben Krystallnadeln ausgeschieden. Durch gutes Absaugen und öfteres Waschen mit Alkohol und Aether werden die letzteren in gelbweissem, nahezu reinem Zustande erhalten. Aus der wässerigen Lösung fällt auf Zusatz von Ammoniak die freie Nitrosobase als olivengrünes krystallinisches Pulver, oder in ebenso gefärbten Blättchen aus. Zur Reinigung krystallisirt man den Körper am besten aus Benzol um. Es werden auf diese Weise schöne, an den Flächen stahlblau reflektierende Krystalle, von lebhaftem Metallglanze erhalten, deren Schmelzpunkt bei 140° liegt.

0.3480 Grm. Substans gaben 46.75 Cc. Stickstoff bei 14° und 748 Mm. Barometerstand.

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2O$.
Stickstoff = 15.55%	15 90%.

Diesem Paranitrosotoluhydrochinolin kommt folgende Constitutionsformel zu:



Analog dem früher beschriebenen Verfahren kann daraus durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure das Para-Amido-Toluhydrochinolin erhalten werden. Die Base verhält sich ähnlich, wie die nicht am Kohlenstoffkern alkylirte; sie zeigt namentlich auch die rothe, auf Zusatz von Salzsäure grüne Farbenreaktion mit Eisenchlorid, und liefert mit Säuren gut krystallisirbare Salze.

Das Salzsaure Salz erhielt ich in schneeweissen Kryställchen, indem ich die Base in absolutem Alkohol aufnahm und mit alkoholischer Salzsäure versetzte. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen Krystalle wurden gut abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet.

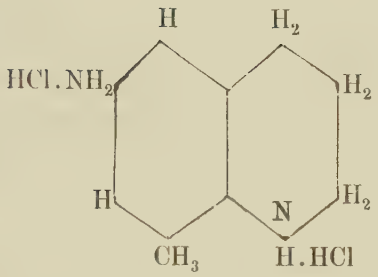
Der Schmelzpunkt dieses Salzes liegt bei 266°. Es ist weit weniger hygroscopisch, als das salzsaure Amidohydrochinolin.

Die Chlorbestimmung ergab folgende Zahlen:

0.3010 Grm. Substanz gaben 0.3647 Grm. Chlorsilber, d. s. also gefunden = 0.0915 Chlor.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{16}N_2Cl_2$:
Chlor = 29.95 %	30.45 %.

Die Constitutionsformel des Salzes ist demgemäss:



Moleculare Umlagerung des Paranitrosotetrahydrochinolins in Para-Amidochinolin.

Eine ebenso merkwürdige wie äusserst interessante moleculare Umlagerung erleidet das Paranitrosotetrahydrochinolin, wenn man dasselbe mit etwas Salzsäure befeuchtet monatelang sich selbst überlässt. Sofort geht diese Reaktion vor sich, wenn man das salzsaure Nitrosohydrochinolin auf 105 bis 110° erhitzt; es treten dabei aber leicht Verharzungen ein, da die Reaktion zu heftig und plötzlich eintritt. Ueberraschend leicht und schnell vollzieht sich diese Umwandlung, wenn man geradezu das salzsaure Nitrosohydrochinolin als solches, oder am besten, dessen wässerige Lösung mehrere Tage mässig warm ruhig stehen lässt, oder endlich am Rückflusskühler mehrere Stunden lang kocht. Versetzt man diese Lösung alsdann mit Kalilauge, so scheiden sich perlmutterglänzende, weisse Blättchen ab, die man am besten durch Schütteln mit Aether aufnimmt. Man erhält so eine Base, die nach dem Abdunsten des Aethers in kleinen Krystallen hinterbleibt. Die Base löst sich ausnehmend leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Wasser. Aus letzterem krystallisirt der Körper, nach vorausgegangener Trübung, in langen flachen Nadeln, die an der Luft getrocknet durch Verlust von Krystallwasser leicht ver-

wittern Eine grössere Probe wurde im luftverdünnten Raume destillirt; es geht ein Oel über, welches in der Vorlage sogleich zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Der Schmelzpunkt, sowohl des aus Wasser umkrystallisirten, als auch destillirten Produktes liegt in beiden Fällen bei 114°. In Salzsäure löste sich der Körper mit pikrinsäureähnlicher Farbe auf. Es war nun auffallend, dass alle diese Eigenschaften auf „Paraamidochinolin" stimmten. Das gab Veranlassung, sofort einen Theil der Substanz mit Zinn und Salzsäure zu reduciren. Und in der That gelangte man so zu einer Hydrobase, deren Schmelzpunkt bei 97° liegt, und die in Wasser gelöst, mit wenig Essigsäure und Eisenchlorid versetzt, erst eine rothe, und auf Zusatz von Salzsäure eine smaragdgrüne Farbenreaktion gab, also alle Eigenschaften des Paraamidotetrahydrochinolins zeigte. Das salzsaure Salz, durch Lösen der Hydrobase in Alkohol und Zusatz von alkoholischer Salzsäure dargestellt, hatte, übereinstimmend damit, seinen Schmelzpunkt bei $244\frac{1}{2}^0$.

Darnach wurde ein Theil der destillirten Base der Elementar-Analyse unterworfen.

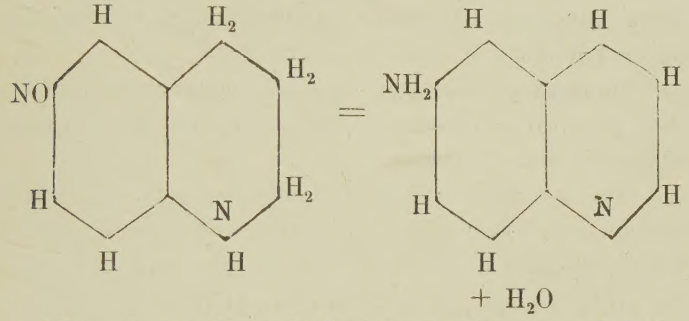
0.3026 Grm. Substanz gaben
0.1515 „ Wasser und
0.8334 „ Kohlensäure.
0.2376 „ Substanz lieferten 40 Cc. Stickstoff bei 15° T. und 750 Mm. Barometerstand.

Es sind also:

Gefunden:	Berechnet:
Kohlenstoff 75.11	75.00
Wasserstoff 5.56	5.55
Stickstoff 19 52	19.45

Erfreulicher Weise ist damit der Körper als „Paraamidochinolin" erkannt. Die Umlagerung findet unter gleichzeitiger Bildung von Wasser statt. Zwei Atome des hy-

drirenden Wasserstoffs werden durch den Sauerstoff der Nitrosogruppe zu Wasser oxidirt, und der Stickstoff zur selben Zeit durch die zwei übrigen Wasserstoffatome zur Amidogruppe reducirt.



Man erkennt die Aehnlichkeit des Vorgangs bei dieser Umlagerung mit derjenigen, welche Dr. Greif seinerseits fand *).

Ich hob dieselbe in der Einleitung besonders hervor, und erlaube mir deshalb dorthin zu verweisen.

Fasst man nunmehr die Ergebnisse vorstehender Untersuchungen in aller Kürze und nur in den wesentlichen Punkten zusammen, so kommt man zur folgenden Schlussbetrachtung:

Das flüssige Nitrosamin des Hydrochinolins geht bei Behandlung mit alkoholischer Salzsäure durch moleculare Umwandlung in das isomere, feste Nitrosohydrochinolin über. Aus letzterem wird durch Reduktion ein Amidohydrochinolin erhalten, welches durch Analyse, Schmelzpunkt, seinen Reaktionen, seinen Salzen und durch seine Verbindungen als identisch erkannt worden ist mit demjenigen Amidohydrochinolin, welches durch Reduktion des bekannten Paraamidochinolins erhalten wird.

*) Ber, 13. I. S. 288.

Das Paranitrosochinolin geht durch moleculare Umlagerung nnter Abspaltung von Wasser in einen Körper über, der durch seine Eigenschaften, durch Schmelzpunkt, Analyse und die vielseitigsten Reaktionen charakterisirt, ganz unzweifelhaft als Paraamidochinolin angesprochen werden muss.

Im Hydrochinolin und dessen Homologen verhält sich also die Nitrosogruppe genau wie diejenige eines Nitrosamins der Benzolreihe.

Die am Stickstoff des Chinolins eingeführte Nitrosogruppe wandert bei der Umlagerung nur in den Benzolkern, und nur in die Parastellung, während der sogenannte Pyridinring ganz unberührt bleibt.

Die Kohlenstoffkette $-CH_2-CH_2—CH_2—$ im Hydrochinolin verhält sich wie jede andere Seitengruppe des Benzolkerns, die in Bezug auf den Stickstoff die Orthostellung einnimmt.

Der Charakter des Benzolkerns im Chinolin und dessen Abkömmlinge wird durch die Kohlenstoff-Stickstoff-Verkettung, durch die seitliche Ringschliessung, in keiner Weise beeinflusst!